

PAT-NO: JP361043689A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61043689 A  
TITLE: EL ELEMENT  
PUBN-DATE: March 3, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

EGUCHI, TAKESHI  
KAWADA, HARUNORI  
NISHIMURA, YUKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59164238

APPL-DATE: August 7, 1984

INT-CL (IPC): C09K011/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an EL element emitting luminescence in high luminance even at a low voltage, and producible easily at a low cost, and composed of a luminescent layer having triple-layered structure, wherein each layer is composed of a thin film made of a highly oriented electroluminescent organic compound molecule having relatively different electronegativity from the other adjacent layer.

CONSTITUTION: The objective EL element is composed of a triple-layered luminescent layer 2 and a pair of electrode layers 1, 3 sandwiching said luminescent layer, wherein at least one of the electrode layers is transparent.

The first and the third luminescent layers are made of a monomolecular film (or its built-up film) composed of electroluminescent organic compounds 4, 6 having higher electron affinity than the second luminescent layer. The second luminescent layer is made of a monomolecular film (or its built-up film) composed of an electroluminescent organic compound 5 having higher electron-donative property than the first and the third luminescent layers.

EFFECT: It can be produced easily.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-43689

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和61年(1986)3月3日

C 09 K 11/06

7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 EL素子

⑰ 特 願 昭59-164238

⑱ 出 願 昭59(1984)8月7日

⑲ 発 明 者	江 口 健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	河 田 春 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	西 村 征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉑ 代 理 人	弁理士 吉田 勝廣		

明 細 書

1. 発明の名称

EL素子

2. 特許請求の範囲

3層積層構造の発光層と、該発光層を挟持する少なくとも1層が透明である2層の電極層からなるEL素子において、上記の第1および第3の発光層が、第2の発光層に対して相対的に電子受容性の少なくとも1種の電気的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなり、且つ第2の発光層が第1および第3の発光層に対して相対的に電子供与性の少なくとも1種の電気的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなることを特徴とする上記EL素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気的な発光、すなわちELを用いたEL素子に関し、更に詳しくは、発光層が3層構造からなり、各々の層が隣接する他の層に対し

て相対的に電気的発光性が異なる少なくとも1種の電気的発光性有機化合物を、高秩序の分子配向性をもって配列させた薄膜からなるEL素子に関する。

(従来の技術)

従来のEL素子は、MnあるいはCuまたはRe F<sub>3</sub> (Re:希土類イオン)等を付着剤として含むZnSを発光母材とする発光層からなるものであり、該発光層の基本構造の違いにより粉末型ELと薄膜型ELに大きく構造的に分類される。

実用化されている素子のうち、薄膜ELは、一般的に粉末型ELに比べ輝度が高いが、薄膜ELは発光母材を基板に蒸着して発光層を形成しているため、大面積素子の製造が難しく、また製造コストが非常に高くなる等の欠点を有していた。そのため、最も生産性に富み、コスト的に薄膜型素子の数十分の一程度ですむ有機バインダー中に発光母材、すなわち、ZnSを分散させた粉末型ELが目ざされるようになった。一般的には、EL発光においては、発光層の厚さが薄い程発光

特性が良くなる。しかし、該粉末型ELの場合には、発光母材が不連続の粉末であるため、発光層を薄くすると、発光層中にピンホールが生じ易く、層厚を薄くすることが困難であり、従って十分な輝度特性が得られないという大きな欠点を持っている。近時においても、該粉末型ELの発光層内にフッ化ビニリデン系重合体から成る中間誘電体層を配置した改良型素子が、特開昭58-172891号公報に示されているが、未だ発光輝度、消費電力等に十分な性能を得るにいたっていない。一方、最近、有機材料の化学構造や高次構造を制御して、新しくオプティカルおよびエレクトロニクス用材料とする研究開発が活発に行なわれ、EC素子、圧電性素子、熱電性素子、非線形光学素子、強誘電性液晶等、金属、無機材料に比肩し得るか、またはそれらを凌駕する有機材料が発表されている。このように、無機物を凌ぐ新しい機能素子としての機能性有機材料の開発が要望される中で、分子内に親水基と疎水基を持つアントラセン誘導体やピレン誘導体の単分子層の累

記第1および第3の発光層が、第2の発光層に対して相対的に電子受容性の少なくとも1種の電氣的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなり、且つ第2の発光層が第1および第3の発光層に対して相対的に電子供与性の少なくとも1種の電氣的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなることを特徴とする上記EL素子である。

本発明を詳細に説明すると、本発明において使用し、主として本発明を特徴づける電氣的発光性有機化合物とは、高い発光量子効率を有し、更に外部振動を受け易い $\pi$ 電子系を有し、電氣的な励起が可能な化合物であり、例えば、基本的には、縮合多環芳香族炭化水素、p-ターフェニル、2,5-ジフェニルオキサゾール、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-ベンゼン、キサンチン、クマリン、アクリジン、シアニン色素、ベンゾフェノン、フタロシアニンおよびその金属錯体、ポルフィリンおよびその金属錯体、8-ヒドロキシキノリンとその金属錯体、有機ルテニウム

錯体を電極基板上に形成したEL素子が特開昭52-35587号公報に提案されている。しかし、それらのEL素子は、その輝度、消費電力等、現実のEL素子として十分な性能を得るに至っておらず、更に、該有機EL素子の場合、キャリア電子あるいはホール密度が非常に小さく、キャリアの再結合等による機能分子の励起確率が非常に小さくなり、効率の良い発光が期待できないものである。

#### (発明の開示)

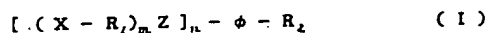
従って、本発明の目的は、上述のような従来技術の欠点を解消して、低電圧駆動でも十分輝度の高い発光が得られ、安価で、且つ製造が容易なEL素子を提供することである。

上記本発明の目的は、EL素子の発光層を、特定の材料を組合せて、且つ特定の構成に形成することにより達成された。

すなわち、本発明は、3層積層構造の発光層と、該発光層を挟持する少なくとも1層が透明である2層の電極層からなるEL素子において、上

記第1および第3の発光層が、第2の発光層に対して相対的に電子受容性の少なくとも1種の電氣的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなり、且つ第2の発光層が第1および第3の発光層に対して相対的に電子供与性の少なくとも1種の電氣的発光性有機化合物からなる単分子膜またはその累積膜からなることを特徴とする上記EL素子である。

本発明において、特に有用な化合物は、上記の如き電氣的発光性化合物を必要に応じて公知の方法で化学的に修飾し、その構造中に少なくとも1個の疎水性部分と少なくとも1個の親水性部分（これらはいずれも相対的な意味においてである。）を併有させるようにした化合物であり、例えば下記的一般式(I)で表わされる化合物およびその他の化合物を包含する。

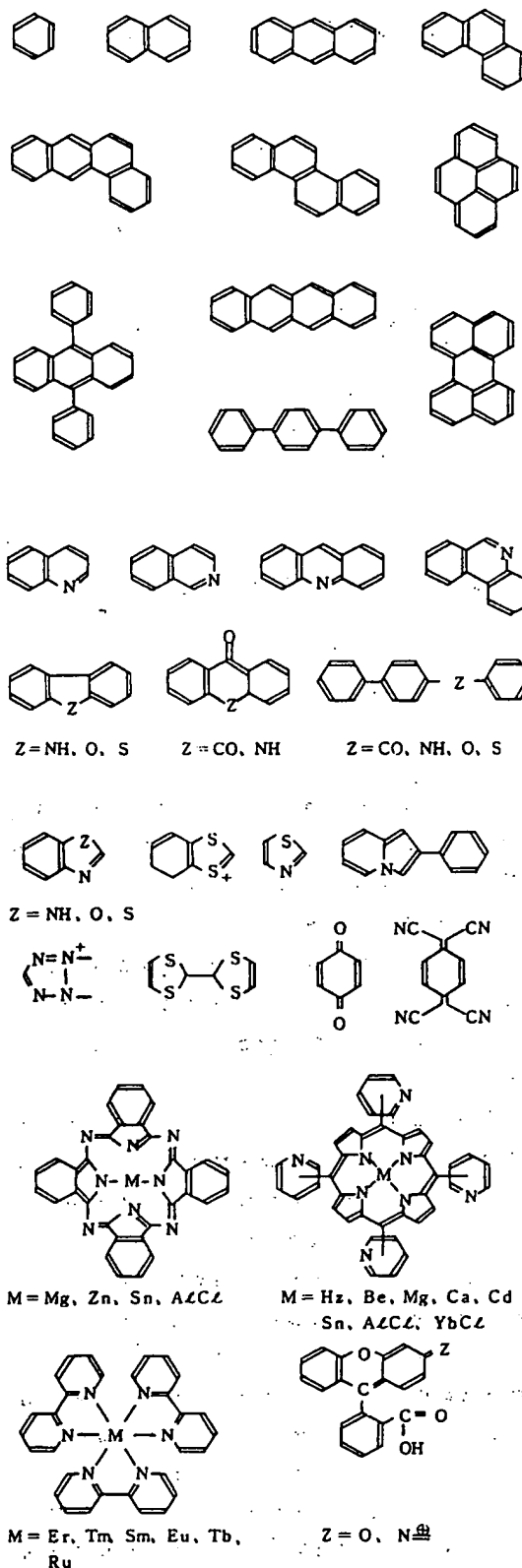
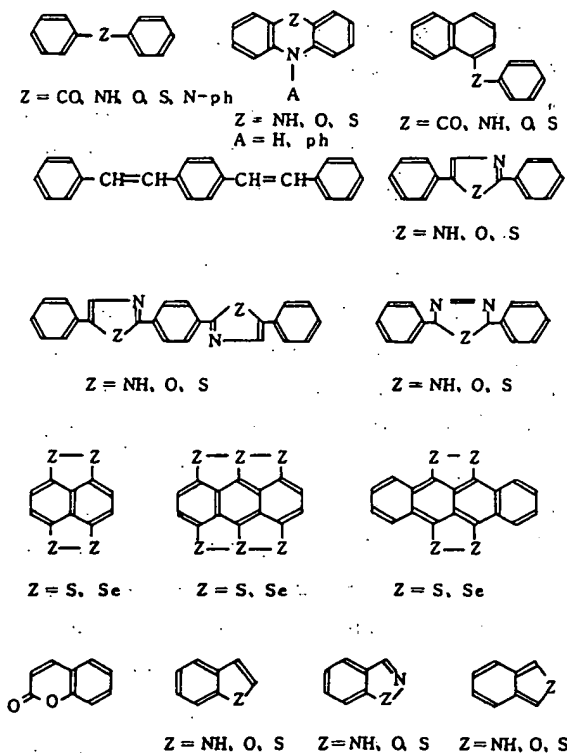


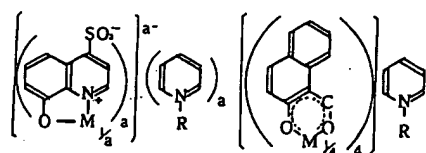
上記式中におけるXは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルエーテル基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、

ケイ酸基、第1～3アミノ基；これらの金属塩、1～3級アミン塩、酸塩；エステル基、スルホアミド基、アミド基、イミノ基、4級アミノ基およびそれらの塩、水酸基等であり； $R_1$ は炭素数4～30、好ましくは10～25個のアルキル基、好ましくは直鎖状アルキル基であり； $m$ は1または2、 $n$ は1～4の整数であり； $Z$ は直接結合または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N R_2$ 、 $-CH_2 N R_2-$ 、 $-SO_2 N R_2$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 等の如き連結基（ $R_2$ は水素原子、アルキル基、アリール等の任意の置換基である）であり； $\phi$ は後に例示する如き電場発光性化合物の残基であり； $R_3$ は $X$ と同様に、水素原子またはその他の任意の置換基であり；1個または複数の $X$ 、 $\phi$ および $R_3$ のうち少なくとも1個は親水性部分であり、且つ少なくとも1個は疎水性部分である。

一般式（I）の化合物の $\phi$ として好ましいものおよびその他の化合物を例示すれば、以下の通りである。

（以下余白）

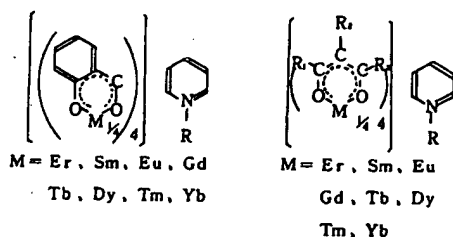




M=A4, Ga, Ir, Ta, a=3      M=Er, Sm, Eu

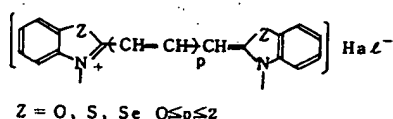
M=Zn, Cd, Mg, Pb, a=2      Gd, Tb, Dy

Tm, Yb



M= Er, Sm, Eu, Gd  
Tb, Dy, Tm, Yb

M= Er, Sm, Eu  
Gd, Tb, Dy  
Tm, Yb



Z= O, S, Se 0≤p≤2

供与性基を有するもの、あるいは窒素ヘテロ環化合物が主たるものであり、また電子受容性のものとしては、カルボニル基、スルホニル基、ニトロ基、第4級アミノ基等の電子吸引性基を有する化合物が主たるものである。このような発光性化合物は本発明において、それぞれの発光層においては単独または複数の混合物として使用することができる。

本発明のEL素子を形成する他の要素、すなわち2層の電極層は、発光層を挟持するものであって、従来公知のものはいずれも使用できるが、少なくともその1層は透明性である必要がある。透明電極としては、従来同様目的の透明電極層がいずれも使用でき、好ましいものとしては、例えばポリメチルメタクリレート、ポリエステル等の透明な合成樹脂、ガラス等の如き透明性フィルムあるいはシートの表面に酸化インジウム、酸化錫、インジウム-チタン-オキシド (ITO) 等の透明導電材料を全面にあるいはパターン状に被覆したものである。一方の面に不透明電極を使用する

以上の如き発光性化合物は、本発明における各々の発光層において単独でも混合物としても使用できる。なお、これらの化合物は好ましい化合物の例示であって、同一目的が達成される限り、他の誘導体または他の化合物でも良いのは当然である。

本発明においては、上記の如き発光性化合物をそれらの電気的陰性度に応じて、本発明のEL素子の第1～第3の発光層に分けて使用して発光層を3層の積層構造としたことを特徴としている。すなわち、上記の如き発光性化合物は、それぞれ電気陰性度が異なるから、1種のまたは複数の前記化合物を第1および第3の発光層を形成するための発光性化合物として採用したときには、これら採用した発光性化合物とは、その電気的陰性度の異なる前記発光性化合物を第2の発光層形成用化合物として選択すれば良い。このような発光性化合物のなかで、電子供与性のものとして特に好ましい化合物は、第1～第3級アミノ基、水酸基、アルコキシ基、アルキルエーテル基等の電子

場合は、これらの不透明電極も、従来公知のものでよく、一般的且つ好ましいものは、厚さが約0.1～0.3μmのアルミニウム、銀、金等の蒸着膜である。また透明電極あるいは不透明電極の形状は、板状、ベルト状、円筒状等任意の形状でよく、使用目的に応じて選択することができる。また、透明電極の厚さは、約0.01～0.2μm程度が好ましく、この範囲以下の厚さでは、素子自体の物理的強度や電気的性質が不十分となり、また上記範囲以上の厚さでは透明性や軽量性、小型性等に問題が生じるおそれがある。

本発明のEL素子は、上記の如き2層の電極層の間に、前述の如き相対的に電気陰性度の異なる電気的発光性化合物を別々に用いて3層からなる発光層を形成することにより得られるものであり、形成された3層構造の発光層を構成する分子が、それぞれ高秩序の分子配向性をもって配列した単分子膜あるいはその累積膜であることを特徴としている。

本発明において、このような単分子膜あるいは

その累積膜を形成する方法として、特に好ましい方法は、ラングミュア・ブロッジェット法（LB法）である。このLB法は、分子内に親水性基と疎水性基とを有する構造の分子において、両者のバランス（両親媒性のバランス）が適度に保たれているとき、分子は水面上で、親水性基を下に向けて単分子の層になることを利用して、単分子膜またはその累積膜を形成する方法である。具体的には水層上に展開した単分子膜が、水相上を自由に拡散して広がりがすぎないように、仕切板（または浮子）を設けて展開面積を制限して膜物質の集合状態を制御し、表面圧を徐々に上昇させ、単分子膜あるいはその累積膜の製造に適する表面圧を設定する。この表面圧を維持しながら静かに清浄な基板を垂直に上昇または降下させることにより、単分子膜が基板上に移しとられる。単分子膜は以上で製造されるが、単分子膜の累積膜は前記の操作を繰り返すことにより所望の累積度の累積膜として形成される。

単分子膜を基板上に移すには、上述した垂直積

膜に向いた累積膜はZ型膜と呼ばれる。回転円筒法は、円筒法の基体水面上を回転させて単分子膜を基体表面に移しとる方法である。単分子膜を基板上に移す方法は、これらに限定されるわけではなく、即ち、大面積基板を用いる時には、基板ロールから水層中に基板を押し出していく方法などともとり得る。また、前述した親水性基、疎水性基の基板への向きは原則であり、基板の表面処理等によって変えることができる。

本発明のEL素子は、前述の如き発光層形成用材料を好ましくは上述の如きLB法により、前述の如き2層の電極層の間にそれぞれ電気陰性度の異なる化合物から、3層構造として形成することによって得られるものである。

従来技術の項で述べた通り、LB法によりEL素子を形成することは公知であるが、該公知の方法では、十分な性能のEL素子が得られず、本発明者は、種々研究の結果、発光層を3層構造とし、それぞれの発光層を前述の如き電気陰性度の異なる化合物を用いて単分子膜あるいはその累

積法の他、水平付着法、回転円筒法などの方法によっても可能である。水平付着法は基板を水面上に水平に接触させて移しとる方法で、回転円筒法は、円筒型の基体を水面上を回転させて単分子膜を基体表面に移しとる方法である。前述した垂直積法では、表面が親水性の基板を水面を横切る方向に水中から引き上げると分子の親水性基が基板側に向いた単分子膜が基板上に形成される。前述のように基板を上下させると、各行程ごとに1枚ずつ単分子膜が重なっていく。成膜分子の向きが引き上げ行程と投下行程で逆になるので、この方法によると各層間は分子の親水性基と親水性基、分子の疎水性基と疎水性基が向かい合うY型膜が形成される。それに対し、水平付着法は、基板を水面上に水平に接触させて移しとる方法で、分子の疎水性基が基板側に向いた単分子膜が基板上に形成される。この方法では、単分子膜を累積しても、成膜分子の向きは変わらず、全ての層において、疎水性基が基板側に向いたX型膜が形成される。反対に全ての層において親水性基が基板

側に向いた累積膜として形成することにより、従来技術のEL素子の性能が著しく向上することを知見したものである。

本発明の1つの重要な態様は、各々の発光層が前記発光性材料からなる単分子膜である態様である。この態様のEL素子は、まず最初に、中間層として形成すべき第2層に対して相対的に電子受容性である材料を、適当な有機溶剤、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等中に約 $10^{-4} \sim 10^{-2} \frac{\text{M}}{\text{L}}$ 程度の濃度に溶解し、該溶液を、各種の金属イオンを含有してもよい適当なpH（例えば、pH約1～8）の水相上に展開させ、溶剤を蒸発除去して単分子膜を形成し、前述の如くのLB法で、一方の電極基板上に移し取って第1層とし、十分に乾燥し、次いで、このように形成した第1層に対して相対的に電子供与性である材料を、同様にして単分子膜として、その第1の発光層の表面に移し取って第2層とし、該第2層の表面に、上記と同様にして第2層に対して相対的に電子受容性の化合物から第3層を形成

し、最後に、例えばアルミニウム、銀、金等の電極材料を、好ましくは蒸着等により蒸着させて背面電極層を形成することによって得られる。

このようにして得られたEL素子の3層の単分子膜からなる発光層の厚さは、使用した材料の種類によって異なるが、一般的には約0.01~1 $\mu$ mの厚さが好適である。

また、別の重要な態様は、本発明のEL素子の発光層を構成する3層のうち少なくとも一層、好ましくは3層ともが、上記の単分子膜の累積膜である態様である。該態様は、前記のLB法を用いることにより、上記の如き単分子膜を種々の方法で必要な層数まで累積することによって得られる。

このようにして得られるEL素子の発光層の厚さ、すなわち単分子膜の累積数は、任意に変更することができるが、本発明においては、3層の合計で約4~400の累積数が好適である。

なお、基板として使用する一方の電極層あるいは両方の電極層と発光層との接着は、LB法にお

けるため、比較的耐熱性のない発光機能材料も使用することができるという利点がある。

更に、本発明のEL素子の発光層は、第1図に図解的に示すように、従来技術の単一層からなる発光層とは異なり、第2図に図解的に示すように、第1~第3の発光層とが均一な界面を有して夫々積層されているので、それらの電気陰性度の異なる3層間での各種相互作用が極めて容易であり、従来技術では達成しえない程度の優れた発光性能を発揮するものである。すなわち、第1~第3の発光層との電気陰性度の差等を種々変更することによって、発光強度を向上させたり、あるいは発光色を任意に変更でき、また、その耐用寿命も著しく延長させることができる。

更に、従来技術では、発光性が優れているが、成膜性や膜強度が不十分な材料は実質上使用できなかったが、本発明においては、このような成膜性や膜強度が劣るが、発光性に優れた材料でも、少なくとも1層に成膜性に優れた材料を使用することによって、発光性、成膜性および膜強度のい

いては十分に強固なものであり、発光層が剝離したり剝落したりすることはないが、接着力を強化する目的で、基板表面をあらかじめ処理しておいたり、あるいは基板と発光層との間に適当な接着剤層を設けてもよい。更に、発光層の形成用材料や使用する水層のpH、イオン種、水温、単分子膜の転移速度あるいは単分子膜の表面圧等の種々の条件を調節によっても接着力を強化することができる。

以上の如くして形成されたEL素子は、そのままでは空気中の湿気や酸素の影響でその性能が劣化することがあるので、従来公知の手段で耐湿、耐酸素性の密封構造とするのが望ましい。

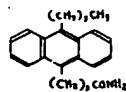
以上の如き本発明のEL素子は、その発光層の構造が、超薄膜であり、且つEL素子の作動上必要な高度の分子秩序性と機能を有しており、優れた発光性能を有するものである。また、製造面では、大面積にわたって、発光層の厚さが均一で、欠陥のないEL素子とすることができ、また常温、常圧またはそれに近い条件で作成することが

ずれもが優れた発光層を得ることができる。

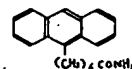
以上の本発明のEL素子は、その発光層に好適な電界等の電気エネルギーが作用するように、電極層間に、交流またはパルスあるいは直流電流等の電気エネルギーを印加することにより、優れたEL発光を示すものである。

次に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中部とあるのは重量基準である。  
実施例1

5'0mm角のガラス板の表面上にスパッタリング法により膜厚1500ÅのITO層を蒸着して、透明電極を形成した。この成膜基板を充分洗浄後、Joyce-Loebel社製のLangmuir-Trough4のpH6.5に調整された水相中に浸漬した。次に、



A



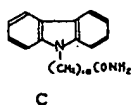
B

上記化合物AおよびBを1:1のモル比で、クロロホルムに溶かした(10<sup>-3</sup>mol/l)後、上記



水相上に展開させた。溶媒のクロロホルムを蒸発除去後、表面圧を高めて(30 dyne/cm)、上記の混合分子を膜状に析出させた。その後、表面圧を一定に保ちながら、該成膜基板を、水面を横切る方向に静かに上下させ(上下速度2 cm/min)、混合単分子膜を基板上に移し取り、単分子膜のみ、3、5、10および15層に累積した単分子累積膜を作成した。この累積行程において、該基板を水槽から引きあげる都度、30分間以上放置して基板に付着している水分を蒸発除去した。

次に、該水相表面に残った上記混合単分子膜を完全に取り除き、新たにクロロホルムに溶解(10<sup>-3</sup> mol/l)した



を該水相上に展開した。上記と同じ方法により、すでに作成された単分子膜および単分子累積膜表

上記の本発明のEL素子は、従来例のZnSを発光母体としたEL素子と比較し、駆動電圧が低く、発光輝度特性の良いEL素子であった。

#### 比較例1

実施例1において、発光性化合物として化合物Aのみを使用し、且つ単一層にしたことを除いて、他は実施例1と同様にして比較用のEL素子を得、且つ実施例1と同様に評価した。評価結果は第1表に示した。

第1表

#### 実施例1

累積度	駆動電圧	輝度	電流密度
1層2層3層		(Ft-L)	(mA/cm <sup>2</sup> )
1 1 1	5V, 400Hz	3	0.18
3 2 3	10V, 400Hz	11	0.13
5 2 5	10V, 400Hz	20	0.11
10 2 10	10V, 400Hz	18	0.09
15 2 15	10V, 400Hz	17	0.07

#### 比較例1

累積度

面上に新しい機能性単分子膜のみおよび2層を累積した累積膜を形成した。

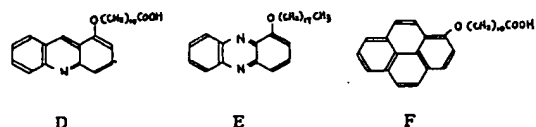
再度、上記水相表面の単分子膜を完全に除去し、上記第1層の形成に使用した同一材料を同一濃度で同様な方法で上記第2層の表面に1層の単分子膜および3、5、10、15層に累積して単分子累積膜とし、第3層とした。

最後に、上記のように形成された薄膜を有する基板を蒸着槽に入れて、該槽を一度10<sup>-6</sup>Torrの真空度まで減圧した後、真空度10<sup>-6</sup>Torrに調整して蒸着速度20 Å/secで、1500 Åの膜厚でAlを該薄膜上に蒸着して背面電極とした。作成されたEL素子を図3に例示したように、シールガラスでシールしたのち、従来方法に従って、精製および脱気、脱水されたシリコンオイルをシール中に注入して、本発明の4個のEL発光セルを形成した。これらのEL発光セルに5V、50Hzの交流電圧を印加したところ、使用した材料特有の色を有するEL発光を得た。評価結果を表1に示す。

3	10V, 400Hz	1以下	0.21
8	10V, 400Hz	1以下	0.1
12	10V, 400Hz	1以下	0.1
22	10V, 400Hz	1以下	0.09
32	10V, 400Hz	1以下	0.08

#### 実施例2

実施例1における化合物A、BおよびCに代えて、下記化合物D、EおよびFを使用し、



他は実施例1と同様にして、本発明のEL素子(但し、各々の累積数は5、2、5)を得、実施例1と同一条件で評価したところ、電流密度0.13 mA/cm<sup>2</sup>で、輝度(Ft-L)は18であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

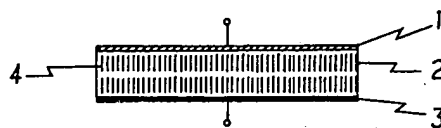
第1図は、従来技術のLB法によるEL素子を図解的に示したものであり、第2図は、本発明のEL素子を図解的に示したものであり、第3図は

本発明のEL素子の断面を図解的に示したものである。

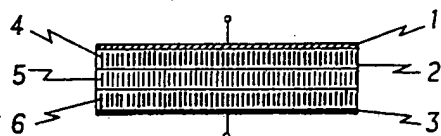
- |           |            |
|-----------|------------|
| 1: 透明電極   | 2: 発光層     |
| 3: 背面電極   | 4: 発光性化合物  |
| 5: 発光性化合物 | 6: 発光性化合物  |
| 7: シールガラス | 8: シリコン絶縁油 |
| 9: ガラス板   |            |

特許出願人 キヤノン株式会社  
代理人 弁護士 吉田 勝 広

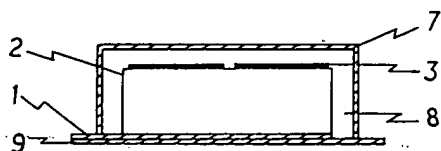
第 1 図



第 2 図



第 3 図



PTO 05-0020

CY=JA DATE=19860303 KIND=A  
PN=61-043689

EL COMPONENT  
[EL soshi]

Ken Eguchi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. October 2004

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	61043689
DOCUMENT KIND	(12):	A [PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION]
PUBLICATION DATE	(43):	19860303
APPLICATION NUMBER	(21):	590164238
APPLICATION DATE	(22):	19840807
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C 09 K 11/06
INVENTORS	(72):	EGUCHI, KEN; KAWADA, HARUKI; NISHIMURA, Y.
APPLICANT	(71):	CANON INC.
TITLE	(54):	EL COMPONENT
FOREIGN TITLE	(54A):	EL SOSHI

## 1. Title of the Invention

EL COMPONENT

## 2. Claim

An EL component consisting of a luminescent layer having a 3-layer structure and of 2 electrode layers, at least one of which is transparent, that sandwich said luminescent layer

characterized by said first and third luminescent layers consisting of monomolecular films or built-up films thereof that are made up of at least 1 type of electroluminescent organic compound and that are relatively electron acceptive to the second luminescent layer and also characterized by the second luminescent layer consisting of a monomolecular film or a built-up film thereof that is made up of at least 1 type of electroluminescent organic compound and that is relatively electron donative to the first and third luminescent layers.

## 3. Detailed Explanation of the Invention

(Field of Industrial Application)

The present invention pertains to EL components in which electroluminescence, EL, is utilized, specifically to EL components in which the light emitting layers have 3-layer structures and in which each of the layers consists of a thin film that is obtained by arranging at least 1 type of electroluminescent organic component having relatively different electronegativity from that of the adjacent layer(s) with a high molecular orientational order.

---

\* Numbers in the margin indicate pagination of the foreign text.

(Related Art)

Conventional EL components consist of a luminescent layer in which ZnN is the luminescent base material and which contains Mn, Cu,  $\text{ReF}_3$  (Re = rare-earth ions), etc. as an activator agent, and they are roughly classified into powder-type EL and thin-film-type EL depending on the difference in the basic structure of said luminescent layer.

Among practically utilized components, thin-film EL forms a luminescent layer by vapor depositing a luminescent base material onto a substrate. Therefore, it has shortcomings in that it is difficult to manufacture large-area components and in that the manufacturing costs are extremely high. For this reason, powder-type EL, which is the most appropriate for mass production, which only costs a fraction of the thin-film-type component, and which has a luminescent base, that is to say ZnS dispersed in an organic binder, has attracted attention. In general, the luminescent characteristics in electroluminescence improve as the thickness of the luminescent layer is increased. However, in the /650 case of said powder-type EL, since the luminescent base material is a discontinuous powder, a reduction in the luminescent layer makes it likely for pinholes to be caused in the luminescent layer, and therefore, it is difficult to reduce the layer's thickness. Therefore, there is a major shortcoming in that sufficient brightness characteristics cannot be achieved. Recently, an improved component in which an intermediate dielectric layer consisting of a vinylidene-fluoride-type polymer is provided in the luminescent layer of said power-type EL was introduced in Kokai No.58-172891, but it still has not been possible to obtain sufficient performance in terms of luminescent brightness, power

consumption, etc. Meanwhile, there has been active research and development in recent years in which organic materials are being turned into new optical or electronic materials by controlling their chemical structures or higher-order structures, and organic materials that are comparable to or surpass EC components, piezoelectric components, pyroelectric components, nonlinear optical components, ferroelectric liquid crystals, metals, and inorganic materials have been announced. While the development of functional organic materials as new functional materials that surpass inorganic substances are in demand in this manner, an EL component has been suggested in Kokai No.52-35587 in which a built-up film that consists of monolayers of an anthracene derivative or pyrene derivative containing hydrophilic groups and hydrophobic groups within the molecules is formed on the electrode substrate. However, these EL components have not achieved sufficient performance as practical EL components in terms of brightness, power consumption, etc. Moreover, in the case of said organic EL component, the density of the carrier electrons or holes is very low and the excitation probability of the functional molecules caused by recombination of carriers becomes very small. Therefore, efficient luminescence cannot be expected.

(Disclosure of Invention)

Therefore, the purpose of the present invention is to solve the above shortcomings of the conventional technique and to supply EL components with which luminescence with sufficient brightness can be achieved even at low voltage and which are inexpensive and easy to manufacture.

In other words, with respect to EL components that consist of a luminescent layer having a 3-layer structure and of 2 electrode layers,

at least one of which is transparent, that sandwich said luminescent layer, the present invention is an EL component characterized by said first and third luminescent layers consisting of monomolecular films or built-up films thereof that are made up of at least 1 type of electroluminescent organic compound and that are relatively electron acceptive to the second luminescent layer and also characterized by the second luminescent layer consisting of a monomolecular film or a built-up film thereof that is made up of at least 1 type of electroluminescent organic compound and that is relatively electron donative to the first and third luminescent layers.

The present invention will be explained in detail below. An electroluminescent organic compound that is utilized in the present invention and that principally characterizes the present invention is an electrically excitable compound that has a high luminescence quantum efficiency and that also has a  $\pi$  electron system that is susceptible to external perturbation. Basic examples are the following: condensed polycyclic aromatic hydrocarbons; p-terphenyl; 2,5- diphenyloxazole; 1,4-bis(2-methylstyryl)-benzene; xanthine; coumarin; acridine; cyanine pigments; benzophenone; phthalocyanine and its metal complexes; porphyrin and its metal complexes; 8-hydroxyquinoline and its metal complexes; organic ruthenium complexes; organic rare-earth complexes; and derivatives of these compounds. Moreover, as compounds that can be electron acceptive or electron donative to the above compounds, the following can be mentioned: heterocyclic compounds other than those mentioned earlier and their derivatives; aromatic amines and aromatic polyamines; compounds



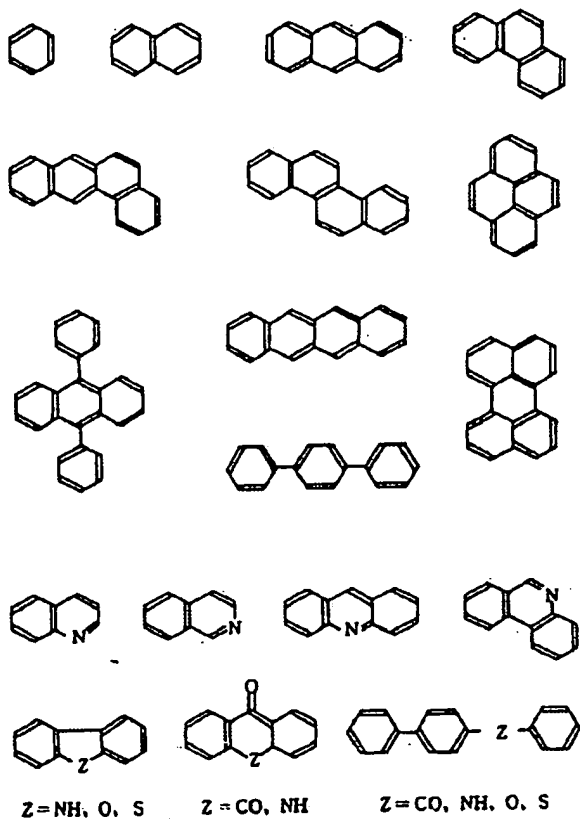
having quinone structures; tetracyano quionodimethane; and tetracyanoethylene.

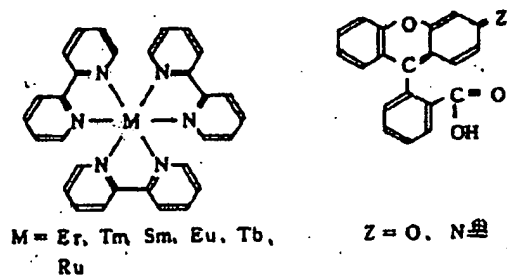
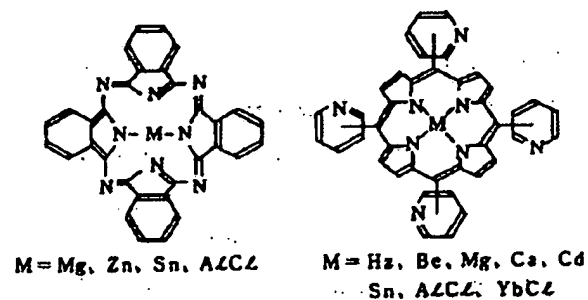
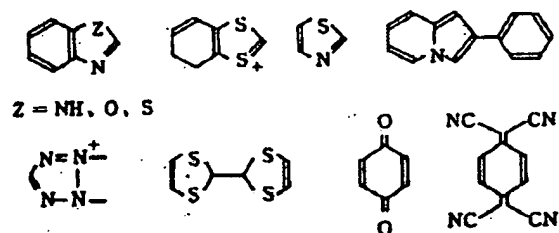
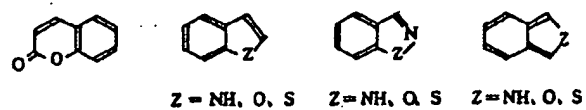
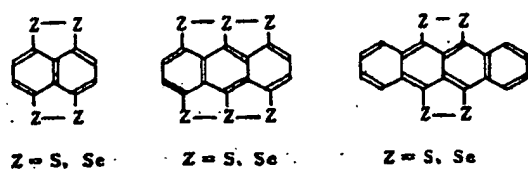
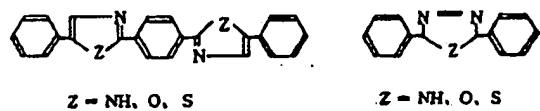
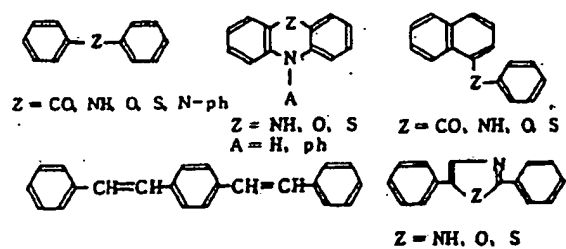
A compound that is particularly useful in the present invention is a compound in which an electroluminescent compound, such as those mentioned earlier, is chemically modified by a commonly known method and in which at least one hydrophobic portion and at least one hydrophilic portion (in the relative sense of the words) are combined in the structure. Examples include the compound expressed by the following general formula (I) and other compounds.

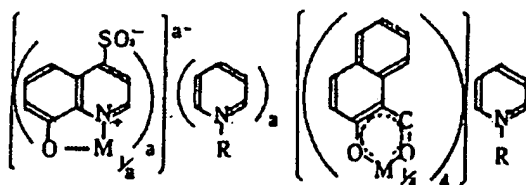


In the above formula, X is a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, an alkyl ether group, a nitro group, a carboxyl group, a sulfate group, a phosphate group, a silicate group, a first ~ third amino /651 group, a metal salt thereof, a primary ~ tertiary amine salt, an acid salt, an ester group, a sulfonamide group, an amide group, an imino group, a quaternary amino group, a salt thereof, or a hydroxyl group, etc. R<sub>1</sub> is an alkyl group, preferably a straight-chain alkyl group, containing 4 ~ 30, preferably 10 ~ 25, carbons. m is an integer that is 1 or 2. Z is a direct link or a linking group such as -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-, -CO-, -COO-, etc. (R<sub>3</sub> is an optional substituent such as a hydrogen atom, alkyl group, aryl, etc.)  $\phi$  is the residue of an electroluminescent compound, an example of which will be mentioned later. R<sub>2</sub> is, in the same manner as X, a hydrogen atom or another optional substituent. At least one of the 1 or multiple Xs,  $\phi$ , and R<sub>2</sub> is a hydrophilic portion and at least one of them is a hydrophobic portion.

The following are preferred compounds and other compounds that can be used as  $\phi$  of the compound of the general formula (I).



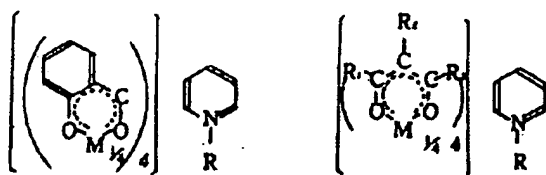




$M = \text{Al, Ga, Ir, Ta, } a=3 \quad M = \text{Er, Sm, Eu}$

$M = \text{Zn, Cd, Mg, Pb, } a=2 \quad \text{Gd, Tb, Dy}$

$\text{Tm, Yb}$



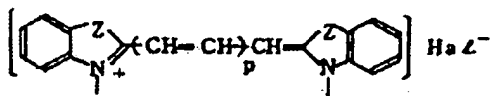
$M = \text{Er, Sm, Eu, Gd}$

$\text{Tb, Dy, Tm, Yb}$

$M = \text{Er, Sm, Eu}$

$\text{Gd, Tb, Dy}$

$\text{Tm, Yb}$



$Z = \text{O, S, Se } 0 \leq p \leq 2$

Luminescent compounds such as those mentioned above can be used alone or in combination in each of the luminescent layers of the present invention. These compounds are simply examples of the preferred compounds, and other derivatives or compounds may naturally be utilized instead as long as the above purpose can be achieved.

The present invention is characterized in that the luminescent layer is made to have a 3-layer structure by dividing luminescent compounds such as those mentioned earlier into first ~ third luminescent layers of the EL component of the present invention in accordance with their electronegativities. In other words, the luminescent compounds such as

those mentioned earlier have different electronegativities. Therefore, when one or multiple types of said compounds are utilized as the luminescent compounds for forming the first and third luminescent layers, a luminescent compound that has a different electronegativity from those of the above luminescent compounds being utilized should be selected as the compound for forming the second luminescent layer. From among such luminescent compounds, compounds that are particularly preferred in terms of their electron donation properties are the following: those containing primary ~ tertiary amino groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, alkyl ether groups, etc.; and nitrogen-heterocyclic compounds. As for electron acceptive compounds, they are primarily compounds containing electron attractive groups, such as carbonyl groups, sulfonyl groups, nitro groups, quaternary amino groups, etc. These luminescent compounds can be utilized alone or in combination in each of the luminescent layers of the present invention.

The other elements, that is to say, the two electrode layers that form the EL component of the present invention, sandwich the luminescent layer, and any of the conventionally known articles can be utilized, although at least one of the layers is required to be transparent. As the transparent electrode, any target transparent electrode layer can be utilized in the same manner as in the past. A preferred example is an article obtained by coating the entire surface of a transparent film or sheet consisting of glass, a transparent synthetic resin such as polymethylmethacrylate or polyester, etc. with a transparent conductive material such as indium oxide, tin oxide, indium-tin-oxide (ITO), etc. in a pattern. When utilizing an opaque electrode for one of the sides, it may also be a conventionally known article. A common and preferred

example is an about 0.1 ~ 0.3 $\mu$ m-thick film having aluminum, silver, gold, etc. vapor deposited on it. Moreover, the shape of the transparent electrode or opaque electrode may be an optional shape such as a sheet shape, belt shape, cylinder shape, etc. and can be selected depending on the usage. As for the thickness of the transparent electrode, about 0.01 ~ 0.2 $\mu$ m is preferred. If the thickness is below this range, the physical strength and electrical properties of the component itself will be insufficient, and if the thickness is above said range, problems may arise in terms of transparency, lightweight, and compactness.

An EL component of the present invention is obtained by forming a luminescent layer, which consists of 3 layers, between the above two electrode layers by separately utilizing electroluminescent compounds having relatively different electronegativities as mentioned earlier. It is characterized in that the formed 3-layer luminescent layer consists of monomolecular films, or built-up films thereof, in which the molecules are arranged with a high molecular orientational order.

In the present invention, a method that is particularly preferred for the formation of such monomolecular films or built-up films /653 thereof is a Langmuire-Blodgett technique (LB technique). This LB technique is a method in which a monomolecular film or a built-up film thereof is formed by utilizing the fact that, when the balance between hydrophilicity and hydrophobicity is maintained at an appropriate level in molecules containing hydrophilic groups and hydrophobic groups in their structures, the molecules form a monomolecular layer by allowing the hydrophobic groups to face downward on the liquid surface. Concretely, partitions (or floats) are provided in order to restrict the development area and to control

the aggregation state of the film substance so that the monomolecular film provided on the water layer will not spread too much by freely expanding on the water phase. Also, the surface pressure is gradually increased and a surface pressure that is appropriate for the manufacture of the monomolecular film, or the built-up film thereof, is set. By quietly vertically lifting or lowering a clean substrate while maintaining this surface pressure, the monomolecular film becomes transferred onto the substrate. A monomolecular film is produced in this manner, and a built-up film consisting of monomolecular films is formed by repeating said procedure until a desired degree of accumulation is achieved.

For the transfer of a monomolecular film onto a substrate, a method such as a horizontal attachment technique or a rotating cylinder technique may be utilized instead of the above-mentioned vertical immersion technique. The horizontal attachment technique is a method in which the transfer is achieved by allowing the substrate to horizontally contact the liquid surface. The rotating cylinder technique is a method in which a cylindrical substrate is rotated on the liquid surface in order to transfer a monomolecular film onto the substrate surface. According to the above-mentioned vertical immersion method, a substrate that has a hydrophilic surface is pulled up from inside a liquid in the direction that crosses the liquid surface and as a result, a monomolecular film in which the hydrophilic groups of the molecules are facing toward the substrate side is formed. If the substrate is moved vertically as mentioned earlier, one monomolecular film becomes overlapped in each process. Since the directions of the molecules of the formed films are opposite in a pull-up process and an immersion process, a Y-type film, in which the

molecules' hydrophilic groups face each other and the molecules' hydrophobic groups face each other between the layers, is formed in this method. As opposed to this, the horizontal attachment technique is a method in which the transfer is achieved by allowing a substrate to horizontally contact the liquid surface, and a monomolecular film in which the hydrophobic groups of the molecules face the substrate side is formed on the substrate. In this method, the direction of the molecules of the formed film does not alternate and an X-type film, in which the hydrophobic groups face the substrate side on all layers, is formed. Conversely, a built-up film in which hydrophilic groups face the substrate side in all layers is called a Z-type film. A rotating cylinder technique is a method in which a monomolecular film is transferred onto the substrate surface by allowing a cylindrical substrate to rotate on a liquid surface. The method for transferring a monomolecular film onto a substrate is not limited to this, and when utilizing a large-area substrate, a method in which the substrate is pushed out from a substrate roll into a liquid layer can be utilized instead. In addition, the above-described directions of hydrophilic groups and hydrophobic groups with respect to the substrate are the general rule and may be altered depending on the surface treatment, etc. of the substrate.

An EL component of the present invention is obtained by forming a 3-layer structure between the above-described 2 electrode layers by preferably the above-described LB technique by using the above-described materials for luminescent layer formation based on the electronegativity differences of the compounds.

As described in the Related Art section, it is widely known that



EL components can be formed by the LB technique. However, said commonly known method cannot provide EL components capable of sufficient performances. As a result of various studies, the present inventors discovered that the performances of the EL components of the conventional technique can be significantly improved by allowing the luminescent layer to have a 3-layer structure and by forming each luminescent layer as a monomolecular film, or a built-up film thereof, by utilizing compounds having different electronegativities as described earlier.

One of the important aspects of the present invention is that each of the luminescent layers is a monomolecular film that consists of one of said luminescent materials. Such an EL component is obtained as follows. First, a material that is relatively electron acceptive to the second layer, which will be formed as the intermediate layer, is first dissolved in an appropriate organic solvent, such as chloroform, dichloromethane, dichloroethane, etc., at a density of about  $10^{-4} \sim 10^{-2}$ M. This solution is poured onto an aqueous phase that has an appropriate pH (e.g. about pH 1 ~ 8) and that may contain various types of metal ions, and the solvent is removed by means of evaporation in order to form a monomolecular film. This is transferred onto one electrode substrate as a first layer by the above LB technique and is thoroughly dried. Next, a material that is relatively electron donative to the thus-formed first layer is transferred onto the surface of the first luminescent layer as a monomolecular film in the same manner and is made to be a second layer. In the same manner, a third layer is formed by using a compound that is relatively electron receptive to the second layer. Lastly, an electrode material, such /654 as aluminum, silver, gold, etc., is deposited by means of preferably vapor

deposition in order to form a back-side electrode layer.

It is preferred in general that the thickness of the thus-obtained EL component's luminescent layer consisting of 3 layers of monomolecular films be about  $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ , although it varies depending on the types of the used materials.

Another important aspect is that at least one, preferably all three, of the layers that make up the luminescent layer of an EL component of the present invention be a built-up film consisting of the above monomolecular films. Said aspect is achieved by building up the above-mentioned monomolecular films by various methods until the necessary number of layers is achieved by using said LB technique.

The thickness, that is to say the cumulative number of monomolecular films, of the thus-obtained luminescent layer of an EL component can be changed optionally. In the present invention, a cumulative number of about  $4 \sim 400$  is suitable as the total of the 3 layers.

Moreover, the adhesion between the luminescent layer and one electrode layer or both electrode layers utilized as substrates is sufficiently firm and the luminescent layer will not separate or fall off. However, in order to increase the adhesion, it is permissible to treat the substrate surfaces in advance or to provide an adequate adhesive layer between the substrates and the luminescent layer. Furthermore, the adhesion can be increased also by controlling various conditions, such as the materials for forming the luminescent layer, the pH, ion type, and temperature of the used aqueous layer, the transfer speed of monomolecular films, the surface pressure, etc. of the monomolecular films, etc.

If unaltered, the performances of a thus-formed EL component sometimes deteriorate due to the moisture and oxygen in air. Therefore, it is desirable that a moisture-resistant and oxygen-resistant sealed structure be provided by a conventionally known means.

Such EL component of the present invention has a luminescent layer structure that consists of an ultra-thin film and is provided with a high molecular order and high-level performances that are necessary for the operation of the EL component. Therefore, superb luminescence performance is exhibited. Moreover, from the perspective of manufacture, it is possible to make a flawless EL component in which the thickness of the luminescent layer is the same throughout a large area. Moreover, since it can be made at room temperature and normal pressures, or under similar conditions, there is an advantage in that even a luminescent material with a relatively small heat resistance can be utilized.

Furthermore, as illustrated in Fig. 1, unlike the luminescent layer of the conventional technique that consists of a single layer, the luminescent layer of an EL component of the present invention is a laminate of the first through third luminescent layers with uniform interfaces provided between them as illustrated in Fig. 2. Therefore, it is very easy for various mutual actions to take place among the 3 layers having different electronegativities, and excellent luminescence performances that cannot be achieved by the conventional technique can be exhibited. In other words, by variously changing the electronegativity differences among the first through third luminescent layers, it is possible to increase the luminescence intensity and/or to optionally change the luminescence color. It is also possible to substantially extend the usable

life.

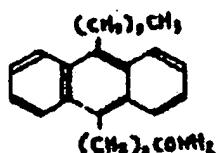
Moreover, the conventional technique does not allow practical use of materials that are excellent in luminosity but are insufficient in film formability and/or film strength. According to the present invention, however, a luminescent layer that is excellent in all of luminosity, film formability, and film strength can be achieved by utilizing even such materials that have excellent luminosity and insufficient film formability and/or film strength as long as a material with excellent film formability is utilized for at least one of the layers.

The above-mentioned EL component of the present invention exhibits excellent EL luminescence by applying electric energy of alternate, pulsed, or direct currents between the electrode layers so that electric energy of an appropriate electric field will act on the luminescent layer.

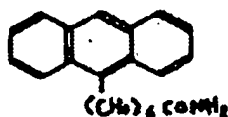
Next, the present invention will be explained more concretely based on working examples. In the sentences, "part" refers to the weight standard.

### Working Example 1

1500Å-thick ITO layers were vapor deposited onto the surfaces of 50mm-square glass sheets by means of a sputtering technique in order to form transparent electrodes. After thoroughly rinsing these substrates having film formations, they were immersed into an aqueous phase in a Langmuir-Trough 4 made by Joyce-Loebel Co. that had been adjusted to pH6.5.



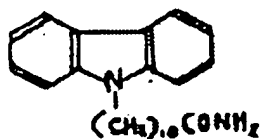
**A**



**B**

Next, after dissolving the above compounds, A and B, in chloroform ( $10^{-3}$ mol/l) at a 1:1 mol ratio, this solution was poured onto the /655 above aqueous phase. After removing the solvent chloroform by means of evaporation, the surface pressure was increased (30dyne/cm) in order to deposit the above mixed molecules as a film. After that, said substrates having film formations were gently moved up and down in the direction in which they crossed the liquid surface (vertical movement velocity = 2cm/min), and the mixed monomolecular film was transferred onto the substrates. In this manner, a monomolecular film alone and built-up monomolecular films consisting of the accumulations of 3, 5, 10, and 15 layers were prepared. In these accumulation processes, the substrates were left untouched for 30 minutes or longer after being pulled out of the liquid tank in order to remove the moisture attached to the substrates through evaporation.

Next, the above mixed monomolecular film that remained on said aqueous phase surface was removed completely, and



C

dissolved in chloroform ( $10^{-3}$  mol/l) was poured onto said aqueous phase. By the same method as that mentioned earlier, a new functional monomolecular film alone and built-up films consisting of two accumulated layers were formed on the surfaces of the already prepared monomolecular film and monomolecular built-up films.

Again, the monomolecular film on the surface of the above aqueous phase was removed completely, and the same material as that utilized for the formation of the above first layers was accumulated at the same density and by the same method onto the surfaces of said second layers as a single-layer monomolecular film and as monomolecular built-up films consisting of the accumulations of 3, 5, 10, and 15 layers, and these were made to be the third layers.

Lastly, the substrates having the thin films formed in the above manner were placed in a vapor deposition tank, and after reducing the pressure in said tank to a degree of vacuum of  $10^{-6}$  Torr temporarily and then adjusting it to  $10^{-5}$  Torr, Al was vapor deposited at a 1500Å film thickness onto said thin films at a vapor deposition velocity of 20Å/sec in order to form back-side electrodes. After sealing the prepared EL components in sealing glasses as shown in the example of Figure 3, a silicon

oil that had been refined, deaerated, and dehydrated was injected into the sealing glasses by a conventional method, and 4 EL cells of the present invention were thus obtained. As a result of applying alternating voltage of 5V and 50Hz to these EL cells, electroluminescence having the unique colors of the used materials was achieved. The evaluation results are indicated in Table 1.

The above EL components of the present invention required low driving voltage and excellent luminescence brightness characteristics in comparison to the EL component of a conventional example, in which ZnS is utilized as the luminescence base.

#### Comparative Example 1

EL components for comparison were obtained in the same manner as in Working Example 1 except for utilizing only the compound A as a luminescent compound and for making up the components with single layers. The evaluation results are indicated in Table 1.

Table 1

#### Working Example 1

Accumulations			Driving Voltage	Brightness (Ft-L)	Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )
1st	2nd	3rd			
1	1	1	5V, 400Hz	3	0.16
3	2	3	10V, 400Hz	11	0.13
5	2	5	10V, 400Hz	20	0.11
10	2	10	10V, 400Hz	18	0.09
15	2	15	10V, 400Hz	17	0.07

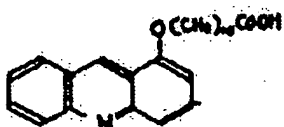
### Comparative Example 1

#### Accumulations

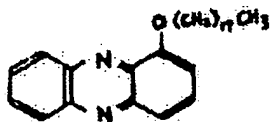
3	10V, 400Hz	Less than 1	0.21
8	10V, 400Hz	Less than 1	0.1
12	10V, 400Hz	Less than 1	0.1
22	10V, 400Hz	Less than 1	0.09
32	10V, 400Hz	Less than 1	0.08

#### Working Example 2

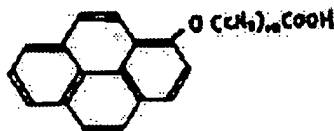
An EL component of the present invention was obtained (Note, however, that the numbers of accumulated layers were 5, 2, and 5.) in the same manner as in Working Example 1 except for utilizing the following compounds, D, E, and F, instead of the compounds, A, B, and C.



**D**



**E**



**F**

The EL component was evaluated under the same conditions as those of Working Example 1. As a result, the current density was 0.13mA/cm<sup>2</sup> and the brightness (Ft-L) was 18.

#### 4. Brief Explanation of the Drawings

Figure 1 schematically shows an EL component of the conventional technique obtained by the LB technique. Figure 2 schematically shows an EL component of the present invention. Figure 3 schematically shows the cross-section of an EL component of the present invention. /656

- 1 = transparent electrode; 2 = luminescent layer;
- 3 = back-side electrode; 4 = luminescent compound;



5 = luminescent compound; 6 = luminescent compound;  
7 = sealing glass; 8 = silicon insulating oil;  
9 = glass sheet.

Figure 1

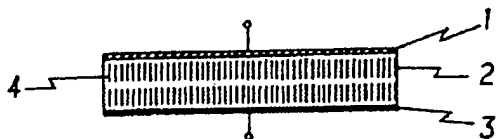


Figure 2

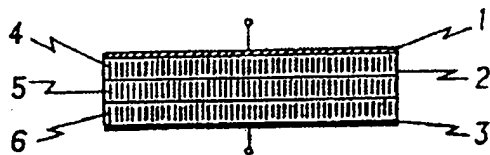


Figure 3

